

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-227842

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)10月9日

B 01 J 23/68

1 0 4

7059-4G

B 01 D 53/36

1 0 4

Z-8516-4D

B 01 J 23/89

7059-4G

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 一酸化炭素の除去剤

⑮ 特 願 昭60-65053

⑯ 出 願 昭60(1985)3月30日

⑰ 発 明 者	松 下	肇	横浜市緑区梅が丘6番地2	日本専売公社中央研究所内
⑰ 発 明 者	石 黒	繁 夫	横浜市緑区梅が丘6番地2	日本専売公社中央研究所内
⑰ 発 明 者	市 瀬	宏	横浜市緑区梅が丘6番地2	日本専売公社中央研究所内
⑰ 発 明 者	泉	昭	横浜市緑区梅が丘6番地2	日本専売公社中央研究所内
⑰ 発 明 者	水 崎	茂 暢	横浜市緑区梅が丘6番地2	日本専売公社中央研究所内
⑰ 出 願 人	日本たばこ産業株式会社		東京都港区虎ノ門2丁目2番1号	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

一酸化炭素の除去剤

## 2. 特許請求の範囲

銅、コバルト、銀、ニッケルから選ばれた一種以上<sup>(1)請求</sup>の金属酸化物、二酸化マンガン、及びパラジウム酸化物よりなる一酸化炭素の除去剤。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は一酸化炭素を含有するガス中から常温で一酸化炭素(以後COと略記する)を選択的に除去する新規な除去剤に関する。

(従来技術)

炭素や炭素化合物の不完全燃焼によって発生するCOの生体におよぼす悪影響は衆知のところであり(たとえば環境汚染物質の生体への影響<sup>2</sup>、「一酸化炭素」鈴木庄亮らほか訳、東京化学同人)、このため暖房器具の廃ガスや喫煙による室内空気の汚染、自動車エンジン・ボイラーなど排ガスによる大気の汚染を防止したり、鉱山内での爆発事

故や火災などの災害時の保安のためCOを含有するガス中のCO濃度を低減する方法の確立が強く望まれている。

COは一般的には酸化されやすい物質であり、それを触媒するものとして金属単体、金属酸化物又はそれらの混合物が多数知られている。しかし、それらのほとんどは活性をあらわす温度域が高温度域にあり、常温付近の低温でCOをすみやかに酸化するのに十分な性能を有する触媒は現在まであまり多くは知られていない。例えば特開昭55-73349号公報にはパラジウムなどの貴金属塩と、マンガンなどの卑金属塩の各一種以上を含む溶液に有機カルボン酸を加えた溶液をシリカ又はアルミナなどの担体に担持させ、乾燥後還元工程を経て得られる触媒の製法が開示されている。この製法によって得られる触媒はその実施例にあるように150~250℃においてCO酸化活性を示すが常温におけるCO酸化活性は全く認められない。また特開昭49-104895号公報には酸化アルミニウムを担体とし、これに有機マンガン溶液を含浸

させた後、700~900℃で焼成、次いでこれにアンモニアを含浸させた後パラジウム塩溶液で処理したものを乾燥後、再び600~800℃で焼成する触媒の製法が開示されている。この製法によって得られた触媒は550℃のような高温域でCO酸化活性を示すが、常温ではCO酸化活性を示さない。白金、パラジウム等の貴金属の一部が常温でCO酸化活性を有し、水分に対しても比較的安定な活性を持続するが、活性自体は極めて低い。酸化銀や過マンガン酸銀は水分の存在下でも活性を示すが反応が化学量論的に近く、従って寿命が短くかつ高価であるという難点がある。以上述べてきたように常温で十分に実用に供することのできるものは少ないが、実用に供しうるものとしては二酸化マンガンを酸化第二銅を主体としたホブカリット(M.Katz, "Advances in Catalysis", 5, 177 (1953))と二酸化マンガンをパラジウム化合物よりなるCO除去剤(特開昭57-65331号公報)とが知られている。前者は常温でも高いCOの酸化活性を有し防毒マスクにも使われているが、

- 3 -

除去剤の場合は活性二酸化マンガンを対する金属パラジウム、あるいはパラジウム化合物の重量組成比がパラジウムとして0.06~0.32必要であり資源として希少なパラジウムを多量に消費するため高価であるという問題があった。本発明はパラジウム含量がより少く、しかも高活性で、ガス中に含まれる水分により失活しにくい特徴を有するCO除去剤を提供することを目的としたものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は二酸化マンガンをパラジウム化合物よりなるCO除去剤において、銅、コバルト、銀、ニッケルから成る群より選ばれた一種類以上の金属酸化物を付加することにより、そのCO除去剤としての活性量を著しく増加させ、従来必要とされているパラジウム使用量の節減を可能にしたものである。本発明の除去剤の組成は、二酸化マンガンをパラジウム酸化物+Xである。Xは銅、コバルト、銀、ニッケルから成る群より選ばれた一種類以上の金属酸化物で、二酸化マンガと一緒に

酸化物の水分によって容易に活性を失うため密閉して保存し、さらに使用に際しては処理すべきガスをあらかじめ完全に乾燥しておかねばならないという不便がある。後者は常温においてCO酸化活性は高いが水分により被毒しやすい二酸化マンガんと、水分による失活は少ないが活性の低いパラジウム、あるいはパラジウム化合物の両方を組み合わせることにより相乗的にCOの酸化活性を高めたもので、相対湿度の高いガス中での酸化活性の持続性も高く、ガス中のCOを選択的にCO<sub>2</sub>に酸化変換する顕著な効果を発揮する。

(発明が解決しようとする問題点)

二酸化マンガンをパラジウム化合物よりなるCO除去剤(特開昭57-65331号公報)は、常温においてホブカリット以上のCO酸化活性を示すばかりでなく、ホブカリットに比較してガス中に含まれる水分により失活しにくい特徴を有している。しかしながらホブカリットがマンガンを、銅、その他安価な金属の酸化物の混合物であるのに対して、二酸化マンガンをパラジウム化合物よりなるCO

- 4 -

な混合物で存在させる場合には各々の金属に換算して10~40wt%、二酸化マンガンの表面に付着させる場合には1~10wt%程度が適当である。二酸化マンガンを1に対するパラジウム酸化物の重量組成比はパラジウムとして、0.0001~0.01の範囲である。この系におけるパラジウム酸化物はCOを酸化してCO<sub>2</sub>としPd(II)→Pd(0)となる。二酸化マンガンを金属酸化物Xは主として還元状態にあるパラジウムをPd(0)→Pd(II)のように還元する。その結果還元状態になったマンガンを金属酸化物Xを構成していた金属は空気中の酸素で再酸化され、系全体としてサイクルが機能している。この場合、二酸化マンガンを単独より金属酸化物Xが共存することにより空気中の酸素をすみやかに系中にとり入れることができ、かつ還元状態にあるパラジウムを容易に再酸化することによって系中にあるパラジウムを有効にCOの酸化に活用することができる。金属酸化物Xの金属は2種類以上であってもよい。パラジウム酸化物が存在しない場合、即ち二酸化マンガンを+Xの組成物は常温にお

- 5 -

- 6 -

いてCO酸化活性を有するが、その活性は低い。他方、少量のバラジウム酸化物が共存すると、既に述べたように主たるCO酸化がバラジウムのレドックスを中心とするメカニズムにかわり、そのCO除去剤としての活性を著しく増やし、かつその耐水性を大きく改善する効果が認められる。二酸化マンガンは活性二酸化マンガンが最も望しいが、熱分解二酸化マンガン、又は電解二酸化マンガンでもよい。バラジウム酸化物と金属酸化物Xと二酸化マンガンとの組みあわせに際しては、二酸化マンガンを硝酸バラジウムや塩化バラジウムなどの水溶性バラジウム塩類と銅、コバルト、銀、ニッケルから成る群より選ばれる一種類以上の金属の水溶性塩類との混合溶液に浸漬した後、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を留去することによって二酸化マンガ表面にこれらの塩類を付着せしめ、次いで過マンガン酸カリウム水溶液、オゾンなどの酸化剤で酸化すればよい。無機質多孔体に担持した二酸化マンガンに対しても同様の処理ができる。さらに湿式法で活性二酸化マンガ

ンを調製する過程で、銅、コバルト、銀、ニッケルから選ばれる一種以上の金属の塩類、又は酸化物と共にバラジウムの塩類または酸化物を混入させてもよい。このようにして得られた本発明のCO除去剤の用途としては、防毒マスク用、室内空気清浄機用、あるいはシガレットのフィルターやホルダーに充填して使用するたばこ煙中のCO低減用などがある。

以下、具体的な実施例を挙げて本発明にかかるCO除去剤の詳細な説明を行う。

#### 実施例 1.

硝酸マンガン6水塩を50gを水2ℓに溶解し、100mlの濃硝酸を加えマグネチックスターラーで攪拌しながら4.5wt%の過マンガン酸カリウム水溶液2ℓを徐々に滴下した。生じた沈殿を12時間熟成後、蒸留水を用いてよく洗浄し、吸引濾過した。得られた固形物を110℃、24時間乾燥して38gの活性二酸化マンガンを得た。これを80メッシュ以下に粉砕して実験に供した。

活性二酸化マンガン5gを取り、塩化バラジウ

- 7 -

ムにして0.01モル/ℓ、塩化銅にして0.6モル/ℓの濃度の混合水溶液5mlを加え、20mmHgの減圧下、30分間含浸させた。次いでロータリーエバポレーターを用い、50℃、20mmHgで水を留去させた後、110℃の乾燥器中で24時間乾燥した。このようにして得られたものを4.5wt%過マンガン酸カリウム水溶液に30分間浸漬し、濾過し、濾液に色がつかなくなるまで蒸留水で繰り返し洗浄後、110℃の乾燥器中で24時間乾燥させ、本発明のCO除去剤5gを得た。このCO除去剤中のバラジウム及び銅の含有量は原子吸光法により分析した結果、バラジウムはCO除去剤中0.1wt%であり、銅は3.2wt%であった。X線光電子分光計(ESCA)によれば表面のバラジウムはPdO、銅はCuOとして存在していることが確認された。以上のようにして得た除去剤50mgをはかりとり、ガラス管(内径6mm、長さ110mm)に充填し、ガラスウールで充填物の両端を押えた。このガラス管にキャリアガスとしてヘリウムを毎分50mlの流速で通過させながら、標準混合ガス

- 8 -

(CO4.83vol%, O<sub>2</sub> 3.75vol%, CH<sub>4</sub> 3.85vol%, He バランス)のパルスを常温(25℃)で10ml与えた。ガラス管を通過したガスを直接、ガスクロマトグラフに導きガス組成を分析した。他方、対照として銅酸化物を含まない、即ち二酸化マンガとバラジウム酸化物よりなるもの、及び二酸化マンガと銅酸化物よりなるものを同様に調製した。前者ではバラジウムが0.10wt%、後者では銅が3.3wt%含有されていることが原子吸光法により確認された。その他の対照物として市販のホプカリット(重松製作所製TS式隔離式防毒マスク用吸収管CA-502-酸化炭素用)を用いた。

結果を表1に示す。

表 1

パルス回数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
除去剤 本発明の除去剤 (Cu酸化物+ MnO <sub>2</sub> +Pd酸化物)	98	100	100	97	95	96	90	92	89	86	85	79	80	79	76
MnO <sub>2</sub> +PdO	55	60	62	60	57	56	54	50	51	48	47	45	45	43	43
MnO <sub>2</sub> +CuO	31	29	27	25	24	25	23	20	19	17	16	14	11	12	10
ホブカリット	52	43	44	45	45	42	39	35	36	33	30	28	24	22	22

(数字はCOのCO<sub>2</sub>への転化率(%)を示す)

## 実施例 2.

実施例1の組成の銅をコバルト、又は銀、又はニッケルに置換した場合にも二酸化マンガンとパラジウム酸化物より構成している除去剤にくらべ、顕著なCO除去効果が認められた。即ち、パラジウム0.09wt%、コバルト3.8wt%を含有する本発明のCO除去剤(除去剤A)、パラジウム0.1wt%銀にして5.2wt%を含有する本発明のCO除去剤(除去剤B)、パラジウム0.1wt%、ニッケル3.0wt%の構成比をもつ本発明のCO除去剤(除去剤C)について、実施例1で述べたようにパルス試験を

- 11 -

表 3

パルス回数	1	2	3	4	5	6	7
除去剤 実施例1による除去剤 (Cu酸化物+MnO <sub>2</sub> +Pd酸化物)	6	25	50	77	89	88	89
実施例2による除去剤A (Co酸化物+MnO <sub>2</sub> +Pd酸化物)	6	19	33	41	48	59	63
同上 B (Ag酸化物+MnO <sub>2</sub> +Pd酸化物)	27	35	44	61	65	68	67
同上 C (Ni酸化物+MnO <sub>2</sub> +Pd酸化物)	22	31	40	43	50	52	55
ホブカリット	0	0	0	0	0	0	0

(数字はCOのCO<sub>2</sub>への転化率(%)を示す)

## 実施例 4

硝酸マンガ6水塩10gを100 mlの水に溶解し、これに15gの塩化パラジウム、7gの硝酸銅3水塩を加えた。さらに5 mlの濃硝酸を加えた後、溶液をよく攪拌しながら4.5wt%過マンガン酸カリウム水溶液100mlをゆっくり滴下した。滴下終了後30分間攪拌をつづけ、次いで生じた沈殿を蒸留水で十分洗浄し、過マンガン酸イオンの色がほとんど認められなくなったら減圧ろ過

- 13 -

を行い、表2に示すような結果を得た。

表 2

パルス回数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
除去剤 除去剤 A (Co酸化物+MnO <sub>2</sub> +Pd酸化物)	92	88	85	80	76	73	69	64	61	55
除去剤 B (Ag酸化物+MnO <sub>2</sub> +Pd酸化物)	100	98	96	91	88	83	79	75	70	68
除去剤 C (Ni酸化物+MnO <sub>2</sub> +Pd酸化物)	89	80	76	73	71	67	63	58	54	53

(数字はCOのCO<sub>2</sub>への転化率(%)を示す)

## 実施例 3

実施例1, 2で用いた4種のCO除去剤、およびホブカリットを1週間、相対湿度65~70%の室内に放置した後50gずつをはかりとり、実施例1ですでに述べたと同様にパルス試験を行った。その結果は表3に示すようにホブカリットが完全にCOに対する酸化活性を失っていたのに対して、本発明の除去剤はパルス回数を重ねるごとに急速に活性の上昇が認められた。

- 12 -

した。得られた固型物を風乾し、さらに110℃、24時間乾燥器中で乾燥して6.9gの本発明のCO除去剤を得た。原子吸光法による分析では、パラジウム酸化物はパラジウム金属として0.13%、銅酸化物は銅金属として25%であった。対照として銅を含まない、即ち二酸化マンガとパラジウム酸化物からなるものも同様に調製した。パラジウム酸化物の含有量はパラジウム金属として0.16%であった。得られたCO除去剤をそれぞれ50g用いパルス法でCO酸化活性を調べた。

結果を表4に示す。

表 4

パルス回数	1	2	3	4	5
除去剤 本発明の除去剤 (MnO <sub>2</sub> +Cu酸化物+Pd酸化物)	99	98	97	98	96
対 照 (MnO <sub>2</sub> +Pd酸化物)	51	42	39	39	38

(数字はCOのCO<sub>2</sub>への転化率(%)を示す)

- 14 -

## 実施例 5

実施例4において硝酸銅を4%の硝酸銀におきかえた場合、銀酸化物の含量が金属銀に換算して24.3%、パラジウム酸化物の含量が金属パラジウムに換算して0.11%の二酸化マンガン、パラジウム酸化物、銀酸化物よりなる本発明のCO除去剤8.0gが得られた。このCO除去剤5.0gを用い、パルス法でCO酸化活性を第1パルスから第5パルスまで調べたところ、一酸化炭素の二酸化炭素への転化率は100, 100, 98, 97, 95%であった。

## 実施例 6

直径5mmの球状アルミナを砕き、8~14メッシュの分画10gをはかりとり、0.5モル/lの濃度の硝酸マンガン水溶液25mlに加え、20mmHgの減圧下、90分間含浸させた。次いでロータリーエバポレーターを用い、50℃、20mmHgで水を留去させた後、110℃の乾燥器中で24時間乾燥させた。これを磁性ろつぼに入れ180℃の電気炉中で5時間熱分解した。収量は10.9gで

- 15 -

## 実施例 7

実施例1と同様に製造した本発明のCO除去剤10.0gを詰めたガラス管を日本専売公社製紙巻たばこ、商品名「ハイライト」のフィルター部分にセロファンテープで接続し、自動喫煙機によって標準喫煙条件(1吸煙/分、2秒/1吸煙、すいがら長30mm)で喫煙させ、8吸煙分の主流煙を採取した。この煙中のCO、CO<sub>2</sub>濃度を非分散型赤外光度計で測定したところ、本発明の除去剤は主流煙中のCOのうち8.9%を除去する活性を示した。他方、対照とした銅酸化物を含まないものについても同様の条件で喫煙試験を行ったところ、主流煙中のCOのCO<sub>2</sub>への転化率は3.3%であった。

## 実施例 8

8から12メッシュの球状シリカ・アルミナ10.0gをはかりとり、これに1モル/lの濃度の硝酸マンガン水溶液125mlを加え、20mmHgの減圧下、30分間含浸させた。次いでロータリ

あった。このうち5gをとり、これに塩化パラジウムにして0.01モル/l、塩化コバルト6水塩にして0.8モル/lの混合水溶液0.5mlを水を加えて3mlとして加え、20mmHgの減圧下、30分間含浸させた。次いでロータリーエバポレーターを用い、50℃、20mmHgの減圧下で水を留去させた後、110℃の乾燥器中で24時間乾燥した。実施例1で既述したとおり過マンガン酸カリウム水溶液で酸化後、乾燥して本発明のCO除去剤を得た。対照としてコバルト酸化物を含まないものを同様に調製した。各1gをとりパルス試験でCO酸化活性をしらべ、表5のような結果を得た。

表 5

除去剤	パルス回数				
	1	2	3	4	5
本発明の酸化剤 ( $\text{MnO}_2 + \text{Co}$ 酸化物+Pd酸化物)	100	98	90	87	85
対 照 ( $\text{MnO}_2 + \text{Pd}$ 酸化物)	65	63	64	60	61

(数字はCOの $\text{CO}_2$ への転化率(%)を示す)

- 16 -

エバポレーターを用い、50℃、20mmHgで水を留去させた後、110℃の乾燥器中で24時間乾燥させた。これを磁製ろつぼに入れ、電気炉中180℃で5時間熱分解した。塩化パラジウムにして0.01モル/l、塩化ニッケル6水塩にして0.8モル/lの混合水溶液10mlをとり水を加えて30mlとし、これを二酸化マンガン担持シリカアルミナに注ぎ、20mmHgの減圧下で含浸させた。次いでロータリーエバポレーターを用い、50℃、20mmHgで水を留去させた後、110℃の乾燥器中で24時間乾燥した。実施例1で既述したとおり過マンガン酸カリウム水溶液で酸化後、乾燥した。このうち5.0gを取り、シロコファンの吸気口部を完全に覆うように取り付けたるい(60から80メッシュ)中に充填(底面積78cm<sup>2</sup>、層厚1.3cm)した。別に非分散型赤外光度計(CO、CO<sub>2</sub>用)によって内部のCO、CO<sub>2</sub>を同時に測定できるように試作したチャンバー(0.2m<sup>3</sup>)を用意し、上記シロコファンを内部に据え置き、除去層中における空気の流速を50cm/

- 17 -

- 18 -

秒に亘るようにシロッコファンを外部からの操作で移動できるようにした。チャンパー内にガスシリンジでCO ガスを注入し、チャンパー内のCO およびCO<sub>2</sub>の濃度の経時変化を調べた。その結果CO 濃度は最初250 ppmあったものが、5分後には126 ppm、10分後には89 ppm、30分後には68 ppm、60分後には51 ppm と漸減し、それにつれてCO<sub>2</sub>が漸増する傾向を示した。

( 発明の効果 )

以上の実施例から明きらかのように本発明のCO 除去剤は、(1)室温で活性を維持する。(2)CO 酸化速度が大きい (3)ガス中の水分により失活しにくい (4)有機エアロゾル含有ガス中でも活性を維持する (5)高い活性を有するので除去剤の使用量が少く経済的に有利である (6)除去剤中に含まれる高価なパラジウム化合物が少量で済み、除去剤自体が安価であること等のすぐれた特徴を有している。